

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-169446

⑤Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 昭和60年(1985)9月2日
C 07 C 83/00		7118-4H	
// B 01 J 27/12		7059-4G	
27/24		7059-4G	
31/02	1 0 3	7059-4G	
31/10		7059-4G	
		審査請求 未請求	発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 ニトロフェノキシアミン類の製造方法

⑮特 願 昭59-24992

⑯出 願 昭59(1984)2月15日

⑰発明者 石田 達 麗 大竹市御園1丁目2番7号  
 ⑰発明者 橋 本 勲 岩国市平田6丁目37番25号  
 ⑰発明者 津 留 和 孝 岩国市装束町5丁目12番2号  
 ⑰出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
 会社  
 ⑰代 理 人 弁理士 山 口 和

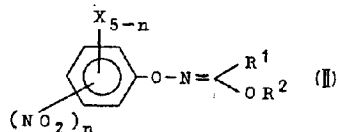
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

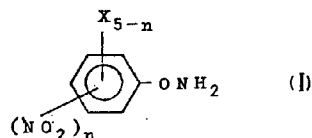
ニトロフェノキシアミン類の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

一般式(I)、



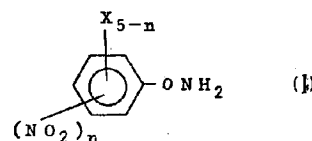
(式中、Xは水素、ハロゲン、低級アルキル基又はハロゲンで置換された低級アルキル基を、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は低級アルキル基を、 $n$ は1ないし3の整数を示す。以下同様。)で表わされる化合物をスルホン酸基含有化合物、スルホン酸基含有陽イオン交換樹脂、フッ化水素酸および硝酸からなる群より選ばれる物質の存在下に加水分解することを特徴とする一般式(I)、



で表わされるニトロフェノキシアミン類の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式(I)、

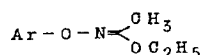


(式中、Xは水素、ハロゲン、低級アルキル基又はハロゲンで置換された低級アルキル基を示し、 $(5-n)$ 個のXはそれぞれ同一又は異なるものでもよく、 $n$ は1ないし3の整数を示す。以下同様。)で表わされるニトロフェノキシアミン類の製造方法に関する。

一般式(I)で表わされるニトロフェノキシア

ミン類は、医薬等の合成に際し有用な化合物である。より具体的には、N-アミノ体、S-アミノ体、P-アミノ体あるいはO-アミノ体の合成の際のアミノ化試薬として広汎に利用できるほか、本出願人の出願に係る本出願と同日付特許出願「O-アリアルヒドロキシルアミンの製造方法」にも記載の如く、O-アミノ体の合成にも応用であるものである。

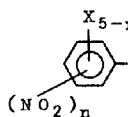
一般式(I)で表わされるニトロフェノキシアミン類のあるものの製法については、下記の如く一般式(II)'で表わされる化合物を過塩素酸で加水分解する方法が特開昭49-95927に提案されている。



しかし、この従来法では爆発性を有する過塩素酸を用いるため、工業的な規模での製造には不適当であるという大きな欠点があつた。

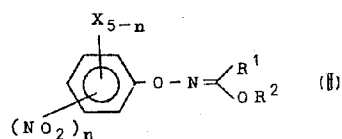
本発明者らは、一般式(I)で表わされる化合物の安価かつ安全な工業的合成法を開発する目的で鋭意研究を行つた結果、本発明を完成するに至つた。

の化合物において、 $R^1$ および $R^2$ で示される低級アルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基などを挙げることができる。また、 $X$ 、 $n$ としては、

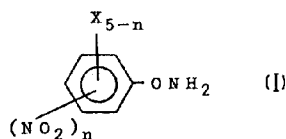


はニトロフェニル基類、ジニトロフェニル基類、トリニトロフェニル基類、フルオロニトロフェニル基類、クロロニトロフェニル基類、ブロモニトロフェニル基類、トリフルオロニトロフェニル基類、フルオロジニトロフェニル基類、クロロジニトロフェニル基類、ブロモジニトロフェニル基類、トリフルオロジニトロフェニル基類、メチルニトロフェニル基類、ニトロトリフルオロメチル基類等を挙げることができる。前記一般式(II)で表わされる化合物は、たとえば、Helvetica Chimica Acta、46巻、2009頁(1963年)記載の方法に従い、塩基の存在下、次式の反応で容易に合成することができる。

すなわち本発明は、一般式(II)、



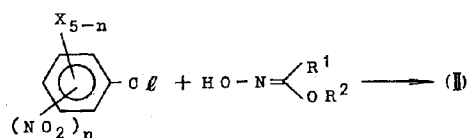
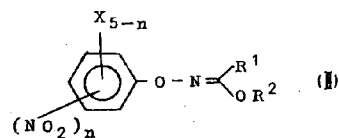
で表わされる化合物をスルホン酸基含有化合物およびスルホン酸基含有陽イオン交換樹脂、フッ化水素酸および硝酸からなる群より選ばれる物質の存在下で加水分解することを特徴とする一般式(I)、



で表わされるニトロフェノキシアミン類の製造法に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で原料として用いる一般式(II)、



本発明においては、目的化合物たる一般式(I)で表わされるニトロフェノキシアミン類は、一般式(II)で表わされる化合物をスルホン酸基含有化合物等の存在下に加水分解することによつて得られる。

ここで用いるスルホン酸基含有化合物としては、ベンゼンスルホン酸、o-トルエンスルホン酸、m-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸などの芳香族スルホン酸、硫酸、フルオロスルホン酸、クロロスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などを挙げるができる。またスルホン酸基含有陽イオン交換樹脂としては、通常架橋ポリスチレンやポリテトラフルオロエチレン樹脂にスルホン酸基を導入したもので、例えば商品名

Amberlyst 15、Amberlite IR-120、

Amberlite 200、Dowex 50、AG50、Dowex 50W、AG50W、Zeokarb 225、Diaion SK1、Diaion SK102 ないし 116、Nafion H などとして販売されているものを用いることができる。これらのスルホン酸基含有化合物、スルホン酸基含有陽イオン交換樹脂、フッ化水素酸および硝酸は各 1 種類を単独で使用するができるほか、2 種以上を併用してもよい。

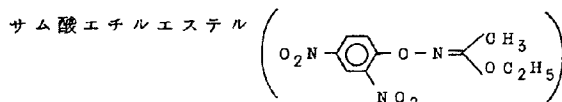
スルホン酸基含有化合物、フッ化水素酸および硝酸の使用量は、通常一般式(I)の化合物 1 モルに対し 0.01 ないし 100 モルであり、好ましくは 1 ないし 10 モルである。また、スルホン酸基含有陽イオン交換樹脂の使用量は、そのイオン交換容量にもよるが、通常一般式(I)の化合物 1 重量部に対し 0.1 ないし 10 重量部であり、好ましくは 0.3 ないし 5 重量部である。加水分解に必要な水の使用量は、通常一般式(I)の化合物 1 モルに対し 1 ないし 200 モル、好ましくは 1 ないし 50 モルである。

本発明においては、上記の如く水を用いるので水以外に他の溶媒を使用しなくても行うことがで

きるが、溶媒を用いることが好ましい。この場合の溶媒としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジグリムなどのエーテル類などが好ましい。これらの溶媒の使用量は通常一般式(I)の化合物 1 重量部に対し 1 ないし 100 重量部、好ましくは 2 ないし 20 重量部である。反応温度は通常 -40 ないし 150°C、好ましくは -10 ないし 80°C である。反応時間は通常 0.1 ないし 50 時間、好ましくは 0.5 ないし 20 時間である。反応後、目的物(I)を得るには、たとえば逡過あるいは溶媒抽出など通常用いられる一般的な分離手段を採用することができる。さらに必要に応じて再結晶するかあるいは水と混和しない有機溶媒に溶解後、アルカリ水で洗浄することによってより高純度の(I)を得ることができる。次に実施例により説明する。

#### 実施例 1

0-(2,4-ジニトロフェニル)アセトヒドロキ



4.0g (15 ミリモル)をメタノール 50ml に懸濁させ、その中に 20°C で 75% 硫酸水溶液 7.0g (硫酸 5.4 ミリモル、水 9.7 ミリモル)を滴下した。20°C で 8 時間攪拌後、反応混合物を水 100ml の中に投入し、析出物を逡取した。その析出物を酢酸エチル 100ml に溶かし、5% 水酸化ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを留去すると 0-(2,4-ジニトロフェニル)ヒドロキシルアミンが 2.8g 得られた(収率 93%)。

#### 実施例 2~5

実施例 1 において硫酸水溶液の代りに表 1 の酸 5.4 ミリモルおよび水 5.4 ミリモルを用い、24 時間反応を行つた。実施例 1 と同様に処理したところ、0-(2,4-ジニトロフェニル)ヒドロキシルアミンが表 1 の収率で得られた。

表 1

実施例	酸	収率(%)
2	p-トルエンスルホン酸	90
3	ベンゼンスルホン酸	84
4	フッ化水素酸	72
5	硝酸	55

#### 実施例 6

0-(2,4-ジニトロフェニル)アセトヒドロキサム酸エチルエステル 4.0g (15 ミリモル)をジオキサン 50ml に溶かしたのち、陽イオン交換樹脂(商品名 Amberlyst 15)13.5g および水 1.7g を加え、50°C で 6 時間攪拌した。室温まで冷却後、陽イオン交換樹脂を逡過し、逡液を水 100ml の中に投入した。次に 5% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 8 に調整したのち、酢酸エチルで抽出した。その抽出液を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、酢酸エチルを留去すると、0-(2,4-ジニトロフェニル)ヒドロキ

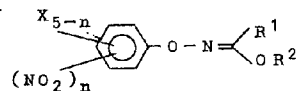
シルアミンが2.4g得られた(収率81%)。

#### 実施例 7

0-(4-ニトロフェニル)アセトヒドロキサム酸エチルエステル3.4g(15ミリモル)をジオキサン30mlに溶かしたのち、20℃で75%硫酸水溶液7.0g(硫酸54ミリモル、水97ミリモル)を滴下した。20℃で8時間攪拌後、反応混合物を水100mlの中に投入した。次に5%水酸化ナトリウム水溶液でpH10に調整したのち、酢酸エチルで抽出した。その抽出液を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し酢酸エチルを留去すると、0-(4-ニトロフェニル)ヒドロキシシルアミンが2.1g得られた(収率91%)。

#### 実施例 8~11

実施例7において0-(4-ニトロフェニル)アセトヒドロキサム酸エチルエステルの代りに表2に示す



を用いる以外は

#### 実施例 12

0-ビクリルアセトヒドロキサム酸エチルエステル4.7g(15ミリモル)をジオキサン30mlに溶かし、20℃で75%硫酸水溶液7.0g(硫酸54ミリモル、水97ミリモル)を滴下した。20℃で7時間攪拌後、反応混合物を氷水100mlの中に投入し、析出物を濾取、乾燥すると、0-ビクリルヒドロキシシルアミンが3.3g得られた(収率90%)。

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山 口 和

実施例7と同様に反応を行つた。結果を表1に示す。

表 2

実施例	$\text{X}_{5-n}$ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_n - \text{O} - \text{N} = \begin{array}{l} \text{R}^1 \\ \text{OR}^2 \end{array}$	$\text{X}_{5-n}$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{ONH}_2$ の収率(%) $(\text{NO}_2)_n$
8	$\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) - \text{O} - \text{N} = \begin{array}{l} \text{OH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	95
9	$\text{O}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{O} - \text{N} = \begin{array}{l} \text{OH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	93
10	$\text{F}_3\text{C} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) - \text{O} - \text{N} = \begin{array}{l} \text{OH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	89
11	$\text{O}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{F}_3\text{C}) - \text{O} - \text{N} = \begin{array}{l} \text{OH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	92